Über die Einwirkung von Phenoxylessigsäureaethylester auf Acetophenon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Victor Faber
aus Friedenau.

ACAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1900.

Referent: Herr Prof. **Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

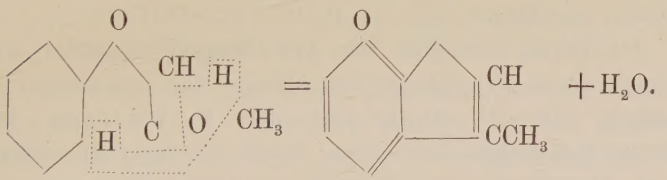
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0075

Einleitung.

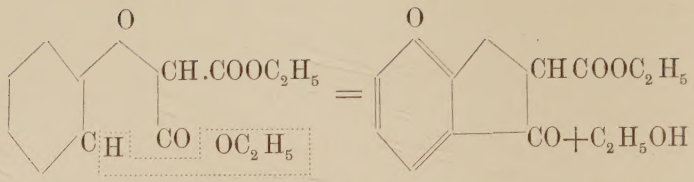
Authenrieth[1] und Pomeranz hatten es vergeblich versucht, aus Phenoxylacetal ein Cumaron darzustellen. Dieser Versuch gelang zuerst R. Stoermer[2]. Derselbe stellte zuerst aus Phenoxylaceton das 2-Methylcumaron dar, indem er durch Abspaltung eines Moleküls Wasser eine Ringschlussbildung bewirkte.



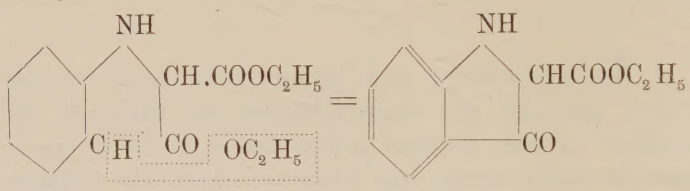
Es stellte sich heraus, dass die Phenoxylverbindungen für die Cumaronsynthesen von grosser Wichtigkeit sind.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer versuchte ich nun, vom Phenoxylmalonsäureester ausgehend, zu einem Cumaranonsäureäthylester zu gelangen, wobei die Ringschlussbildung durch Abspaltung von Alkohol stattfinden sollte.

[1] Ber. 24, 159.
[2] Ber. 28, 1253.

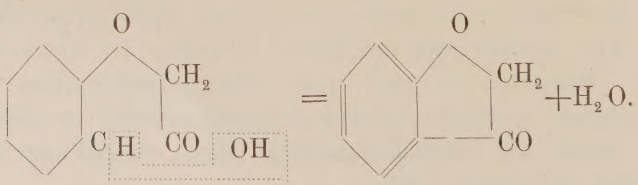


Obwohl ich den Cumaranonsäureester erhielt, so gelang es mir doch nicht, denselben zu isolieren, und konnte ich nur Spuren vermittelst Fehling'scher Lösung nachweisen. Die Ringschlussbildung bewirkte ich durch Erhitzen am Rückflusskühler, da Blank[1] analog auf diese Weise vom Anilidomalonsäureester zum Indoxylsäureester gelangte.



Darauf versuchte ich nun, die Abspaltung durch metallisches Natrium zu erreichen. Aber auch dieser Versuch misslang.

Ich führte denselben nun mit Phenoxylessigester aus, hoffend, durch Abspaltung von Alkohol das Cumaranon zu erhalten, das R. Stoermer und F. Bartsch aus Phenoxylessigsäure darstellten, indem sie den Ringschluss durch Abspaltung von Wasser vermittelst Phosphorpentoxyd bewirkten.



Da sich aber das Cumaranon nicht bildete und eine

[1] Ber. 31, 2, 1814.

deutliche Einwirkung des Natriums zu beobachten war, so nahm ich an, dass vielleicht eine Kondensation zweier Moleküle stattfand, analog der Claisen'schen Acetessigestersynthese.

$$CH_2(OC_6H_5)COOC_2H_5 + CH_2(OC_6H_5)COOC_2H_5 = CH_2(OC_6H_5)CO.CH_2(OC_6H_5)COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Die Untersuchung zeigte aber, dass dieses nicht der Fall war, vielmehr ein innerer Zerfall des Moleküls stattgefunden hatte, da im Endprodukt Phenol und Phenoxylessigsäure nachzuweisen waren. Auch gelang es mir nicht, auf diese Weise Phenoxylessigester und Essigester zu kondensieren und Phenoxylacetessigester zu erhalten, den Hantzsch bereits dargestellt hatte durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α-Chloracetessigester.

$$C_6H_5ONa + CH_3COCHClCOOC_2H_5 = CH_3COCH(OC_6H_5)COOC_2H_5 + NaCl.$$

Dagegen gelang mir die Kondensation des Phenoxylessigesters mit einem aromatischen Keton; und zwar wandte ich Acetophenon an und erhielt ein β-Diketon, das Phenoxylbenzoylaceton.

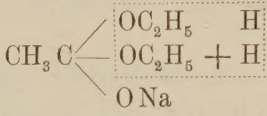
$$CH_2(OC_6H_5)COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 = CH_2(OC_6H_5)CO.CH_2.CO.C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Diese Synthese der β-Diketone ist zuerst von Claisen ausgeführt worden. Derselbe wandte bei der Kondensation von Essigester und Aceton Natriumäthylat an, das er im Wasserstoffstrome bei 200° C. getrocknet hatte. Später fand Wislicenus, dass man mit metallischem Natrium in vielen Fällen bessere Ausbeuten erhielt. Die Einwirkung erklärt Claisen[1] auf die Weise, dass der Ester stets Spuren von Alkohol enthält, der mit dem Natrium Natriumalkoholat bildet.

Auf die Natriumverbindung des entstandenen Zwischenprodukts wirkt nun ein Molekül Aceton ein und

[1] Ber. 21, 1, 1154.

unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol tritt die Kondensation zu Acetylaceton ein.



$$CH_3C(OC_2H_5)(OC_2H_5)(ONa) + H_2CH.CO.CH_3 =$$

$$CH_3C(ONa):Ch.CO.CH_3 + 2\ C_2H_5OH.$$

Die Diketone haben die Eigentümlichkeit, nach zwei verschiedenen Strukturformeln zu reagieren, und zwar als Ketone und als Säuren. Letztere Form wird die Hydroxylform oder Enolform genannt. Laar nahm an, dass diese Eigenschaften durch ein von einem Kohlenstoffatom an ein anderes frei oscillierendes Wasserstoffatom hervorgerufen würde. Diese Annahme wurde durch die Arbeiten von Claisen[1] bestätigt.

Die Enolform, die in Natronlauge und Sodalösung löslich ist und stets mit Eisenchlorid eine Rotfärbung giebt, nannte Claisen die α-Form. Dieselbe muss folgende Konstitution haben:

$$-COH = \overset{|}{C} - CO -$$

abweichend von der zweiten, der β-Form:

$$-CO - \overset{|}{C}H - CO -$$

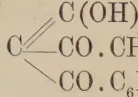
die den Ketoncharakter zeigt.

Der Übersichtlichkeit halber richtete sich Claisen bei der Benennung immer nach der β-Form.

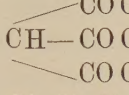
Um nachzuweisen, unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Form zu bestehen vermag, stellte Claisen, ausgehend vom Acetylaceton, Benzoylaceton und vom Dibenzoylmethan, folgende drei Derivate dar:

1. Das Benzoyldiacethylmethan, das nur in der α-Form existiert:

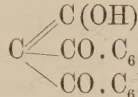
[1] Ann. 291, 25.



2. Das Acetyldibenzoylmethan, das in beiden Modifikationen vorkommt, und von denen die β-Form (Smp. 107°—110° C.)



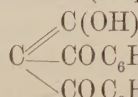
die beständigere ist, und in die die α-Form (Smp. 80°—85° C.)



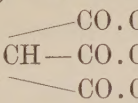
allmählich immer wieder übergeht.

Durch Erhitzen über 110° C. wird diese aus der β-Form gewonnen.

3. Das Tribenzoylmethan kommt auch in beiden Formen vor. Die α-Form (Smp. 210°—220° C.)

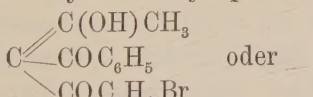


ist sehr unbeständig und geht sofort in die β-Form (Smp. 228°—231° C.) über.



Von der zweiten Verbindung, dem Acetyldibenzoylmethan ist die β-Form die beständigere. Claisen liess nun auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons p-Brombenzoylchlorid einwirken und erhielt das

Acetylbenzoyl-p-brombenzoylmethan



Dasselbe existiert nur in der α-Form, genau wie das Benzoyldiacetylmethan.

Es schmilzt bei 104°—106° C., ist in 1%iger Sodalösung löslich und giebt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

Claisen stellt nun den Satz auf:

Die Neigung zur Bildung der Hydroxylform tritt umsomehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind. Das Acetyl ist negativer als das Benzoyl. Setzt man statt Acetyl = A, statt Benzoyl = B und hat folgende Verbindungen:

$$CHA_3;\ CHA_2B;\ CHAB_2;\ CHB_3,$$

so nimmt die Tendenz zur Bildung der Enolform immer mehr ab, so dass bei CHA_3 und CHA_2B nur die α-Form bekannt ist, während diese bei CHB_3 ausserordentlich labil ist. Bei den Verbindungen der α-Form mit verschiedenen Acylen tritt nach Claisen das Hydroxyl immer an den negativsten Bestandteil. Der Brombenzoylrest kam seinem Verhalten nach dem des Acetylrestes näher als dem des Benzoylrestes, obwohl beide aromatische Säuren sind. Als Grund hierfür nimmt Claisen an, dass die Brombenzoesäure eine bedeutend stärkere Säure ist als die Benzoesäure. Die Dissociationsconstanten für die molekulare elektrische Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen haben für die hier in Betracht kommenden Säuren folgende Werthe:

Essigsäure	K =	0,0018,
Benzoesäure	K =	0,0060,
Phenoxylessigsäure	K =	0,0756,
o-Brombenzoesäure	K =	0,1450,
m-Brombenzoesäure	K =	0,0137,
p-Brombenzoesäure	K = >	0,0060.

Es ist auffallend, dass die Acidität der Acetylkörper am stärksten ist, obwohl die Essigsäure bezüglich ihrer Leitfähigkeit von den hier angegebenen Säuren am schwächsten ist. Es scheint fast, als ob die Beständigkeit der Enolform nicht nur von der Stärke der Säure-

reste, sondern auch von der **Grösse** des Moleküls der Säure sehr abhängig wäre.

Das von mir dargestellte Phenoxylbenzoylaceton ist aufzufassen als ein Phenoxacetyl-benzoylmethan

$$CH \begin{array}{l} \nearrow\!\!\!\nearrow C(OH)CH_2.OC_6H_5 \\ \searrow CO.C_6H_5. \end{array}$$

Dasselbe gab die Eisenchloridreaktion. Ausserdem war die Kupferverbindung leicht darzustellen. In Natronlauge war das Diketon, abweichend vom Benzoylaceton, nur in Spuren löslich, leichter löslich dagegen in Sodalösung. Das ähnlich zusammengesetzte Dibenzoylmethan ist auch in der α-Form beständig.

$$CH \begin{array}{l} \nearrow\!\!\!\nearrow C(OH)C_6H_5 \\ \searrow CO.C_6H_5 \end{array}$$

Es giebt eine Rotfärbung mit Eisenchlorid, ist in Natronlauge leicht löslich und in Sodalösung unlöslich.

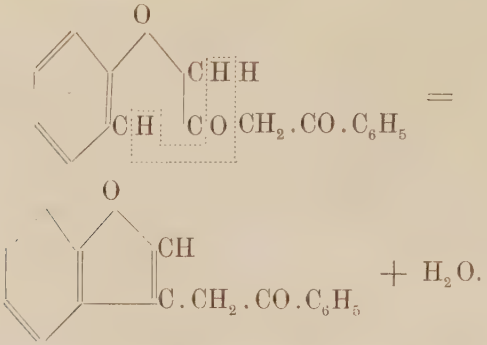
Wie nun durch den Eintritt des Restes der stärkeren Brombenzoesäure an Stelle des der schwächeren Benzoesäure in dem Acetyldibenzoylmethan die Enolform die beständigere ist, so müsste nach der Annahme von Claisen das Phenoxacetylbenzoylmethan stärker sauer sein als das Dibenzoylmethan. Dieses ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Die Enolform besteht bei dem Phenoxylbenzoylaceton nur in alkoholischer Lösung. Diese giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Rotfärbung und die Kupferverbindung ist aus derselben quantitativ darstellbar. Im übrigen reagierte es nach der Ketoform, indem es in Natronlauge und in Sodalösung nur in Spuren löslich war, abweichend vom Acetylbenzoylmethan (Benzoylaceton)

$$CH \begin{array}{l} \nearrow\!\!\!\nearrow C(OH).CH_3 \\ \searrow CO.C_6H_5, \end{array}$$

das sich darin leicht löste.

Auch hier scheint die Grösse der Radikale dieselbe Rolle zu spielen.

In dem von mir dargestellten Phenoxylbenzoylaceton suchte ich durch Abspaltung von Wasser einen Ringschluss zu bewirken, um auf diese Weise das 2-Phenacylcumaron zu erhalten:

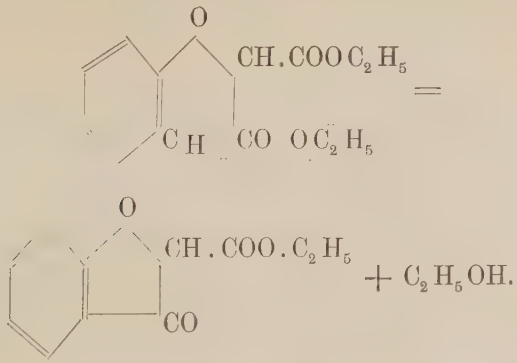


Der Versuch gelang aber weder mit 33%iger Chlorzinklösung noch durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder wasserfreier Oxalsäure noch durch Behandeln des Diketons mit konzentrierter Schwefelsäure. Im letzteren Falle entstand eine Sulfosäure, die ich näher charakterisierte.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung des Cumaranonsäureäthylesters.

Um zu einem Cumaranonsäureäthylester zu gelangen, suchte ich durch Erhitzen von Phenoxylmalonsäurediäthylester bei gewöhnlichem Druck am Rückflusskühler einen Ringschluss zu bilden.



Den Phenoxylmalonsäurediäthylester stellte ich nach der von Conrad und Brückner[1] gegebenen Vorschrift dar, indem ich 2,3 g Natrium in 35 ccm Alkohol löste,

[1] Ber. 24. 3001.

dazu 9,4 g Phenol gab und auf diese Lösung 21,25 g Monochlormalonsäurediäthylester im Wasserbade eine halbe Stunde wirken liess, mit wenig Wasser versetzte, ausätherte und die gewonnene ölige Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterwarf. Ich erhielt bei 15 mm Druck zwischen 160°—200° C. auch eine gelbliche Flüssigkeit, wie es in der Vorschrift angegeben war. Es gelang mir aber, die Verbindung krystallinisch zu erhalten, da sie meist schon in der Vorlage zu Krystallen erstarrte. Diese waren nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblos und schmolzen bei 55° C. Es stellte sich heraus, dass die fraktionierte Destillation zwecklos war, da sich die Krystalle auch abschieden, wenn man das Reaktionsgemisch mit vielem Wasser versetzte und einige Zeit stehen liess.

Analyse:

0,1982 g Substanz gab 0,1185 g H_2O und 0,4480 g CO_2 = 6,69% H und 61,66% C.

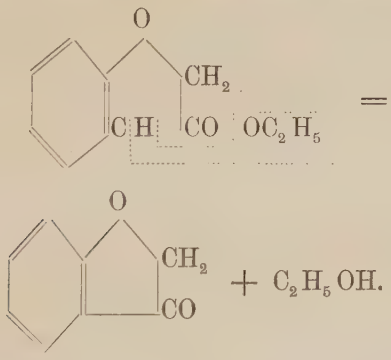
Berechnet:	Gefunden:
C = 61,90%	61,66%
H = 6,34%	6,69%.

Beim Erhitzen des Phenoxylmalonsäureesters am Rückflusskühler siedete die Flüssigkeit schliesslich, nachdem sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure bräunlich gefärbt hatte, bei 290° C. Auch bildete sich daneben eine Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkte, die als Alkohol identifiziert wurde. Durch fraktionierte Destillation der braunen Flüssigkeit bei gewöhnlichem wie auch vermindertem Druck gelangte ich zu einer bräunlichen, durchsichtigen Fraktion, die zwar mit Fehlingscher Lösung durch violette Färbung eine schwache Cumaranonreaktion gab, aber aus der der gewünschte Cumaranonsäureester nicht zu isolieren war.

Auch vermittelst Natrium gelang es nicht, in wasserfreier ätherischer Lösung am Rückflusskühler eine Ausbeute zu erzielen.

Kondensationsversuche mit Phenoxylessigsäureäthylester.

Um zu dem von R. Stoermer und F. Bartsch schon hergestellten Cumaranon auf andere Weise zu gelangen, versuchte ich, vermittelst der Claisen'schen Synthese unter Abspaltung von Alkohol in dem Molekül des Phenoxylessigesters einen Ringschluss zu bilden:



Es wurden in wasserfreies Toluol 2,55 g blankes, metallisches Natrium in kleinen Stücken eingetragen und dazu 20,0 g Phenoxylessigsäureäthylester gegeben. Das Gemisch wurde im Ölbade auf 110° C. erwärmt. Es war eine deutliche Einwirkung bemerkbar. Zugleich schied sich vom Metalle ein weisser Niederschlag ab, der sich bräunte und klar auflöste. Nach vier bis fünf Stunden war die Reaktion beendet. Wurde statt des Toluols Xylol angewendet, so ging die Einwirkung rascher von statten; bei Benzol, Alkohol oder Äther dauerte sie entsprechend länger. In den beiden letzten Flüssigkeiten löste sich auch der Niederschlag nicht auf. Die gewünschte Ringschlussbildung hatte nicht stattgefunden,

sondern es war eine Zersetzung des Moleküls vor sich gegangen, wie folgende Untersuchungen zeigten.

Es wurde die abgekühlte Lösung mit Wasser durchgeschüttelt und das Toluol abgehoben. Dasselbe war hellgelb gefärbt. Nachdem das Toluol abdestilliert war, blieb eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit zurück, die bis zu 200° C. destillierte und in der Phenol nachzuweisen war.

Die alkalische, wässrige Lösung wurde durch ein nasses Filter filtriert und mit Salzsäure im Überschuss versetzt. Es fiel ein braunes Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde, und das nach dem Verdunsten des Äthers eine braune Flüssigkeit lieferte. Dieselbe wurde mit kalter Sodalösung geschüttelt, wobei sich ein Teil unter Entwicklung von Kohlensäure löste, während ein anderer Teil als dickes, gelbbraunes Öl zurückblieb, das mit Äther extrahiert wurde. Aus der Sodalösung wurde durch Salzsäure der aufgenommene Bestandteil wieder ölig abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben Krystalle zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weisse, breite Nadeln darstellten, die bei 96° C. schmolzen, also Phenoxylessigsäure waren.

Das von der Natriumcarbonatlösung nicht aufgenommene dicke Öl wurde mit kalter Natronlauge mehrfach durchknetet. Es wurde dabei fest, während die Natronlauge sich braun färbte und Phenolreaktion gab. Der feste Teil bildete nach dem Auswaschen mit heissem Wasser eine gelbe, amorphe Masse, die sich in heissem Alkohol löste und durch Zusatz von Wasser nur schwierig daraus zu fällen war. Die Masse wurde in alkoholischer Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit hindurch gekocht. Es fiel dann nach Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde und das nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden breite

weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96° C. erhalten, die also auch Phenoxylessigsäure waren.

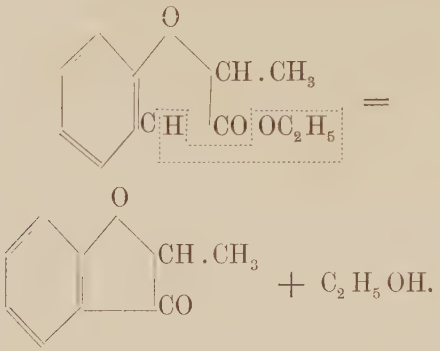
Es fragte sich nun, ob nicht das Natriumatom an Stelle eines der Phenoxylgruppe benachbarten Wasserstoffatoms eingetreten sei. Dass dieses nicht der Fall war, gelang mir auf folgende Weise festzustellen.

Die Toluollösung wurde nicht mit Wasser versetzt, vielmehr unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Nachdem die Lösung dann über Nacht im Absaugeexsikkator über Ätznatron gestanden hatte, wurde sie von dem abgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, das Toluol aus dem Ölbade abdestilliert und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit destilliert. Dieselbe ging zwischen 140° und 230° C. über, und zeigten die verschiedenen Fraktionen Phenolreaktion. Es konnte also, da kein Phenoxylessigester, der bei 254° C. siedet, zurückgebildet war, auch kein Wasserstoffatom des Esters durch Natrium ersetzt worden sein. Diese Annahme wurde auch durch folgenden Versuch bewiesen.

Es wurde die Toluollösung mit der dem angewendeten Natrium entsprechenden molekularen Menge Benzoylchlorid behandelt und auf diese Weise ein Öl erhalten, das zwischen 130°—160° C. bei einem Druck von 25 mm überdestillierte. Dasselbe erstarrte zum grössten Teil zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 70° C. schmolzen. Die Elementaranalyse ergab, dass der Körper nicht Phenoxylbenzoylessigsäureäthylester war, sondern einen höheren Kohlenstoffgehalt besass. Auf eine nähere Untersuchung desselben wurde nicht eingegangen.

Kondensationsversuch mit α-Phenoxylpropionsäureäthylester.

Um zu einem Methylcumaranon zu gelangen, wurde versucht, α-Phenoxylpropionsäureester mit Natrium unter Abspaltung von Alkohol zu kondensieren:



Auch dieser Versuch gelang weder in ätherischer noch alkoholischer noch in Benzollösung. Im Endprodukt war auch hier, entsprechend dem vorigen Versuch, Phenol und α-Phenoxylpropionsäure nachzuweisen.

Diese wurde an ihrem Schmelzpunkt bei 113° C. erkannt.

Versuche, zwei Moleküle Phenoxylessigester zu kondensieren.

Ich versuchte, zwei Moleküle Phenoxylessigsäureäthylester nach der Claisen'schen Synthese mit einem Atom Natrium zu kondensieren, um auf diese Weise zu einem Diphenoxylacetessigester zu gelangen:

$$(C_6H_5O)CH_2 . COO C_2H_5 + (C_6H_5O)CH_2 . COO C_2H_5 =$$
$$(C_6H_5O) . CH_2 . CO . (C_6H_5O)CH . COO C_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Es wurden 20,0 g Phenoxylessigsäureäthylester in wasserfreiem Toluol mit 1,27 g metallischem Natrium im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das Natrium gelöst war, wurde die Lösung mit der berechneten

Menge Essigsäure 3,4 g, die mit Wasser zuvor verdünnt wurde, versetzt. Es schied sich ein gelbbraunes Öl ab, das in Toluol gelöst blieb und mit diesem abgehoben wurde.

Aus der braunen, wässrigen Lösung fiel durch Salzsäure ein braunes Öl, das extrahiert wurde und Krystalle bildete, die nach dem Umkrystallisieren bei 96° C. schmolzen, also Phenoxylessigsäure darstellten.

Aus der Toluollösung wurde, nachdem das Toluol aus dem Ölbade abdestilliert war, eine braune, ölige Flüssigkeit gewonnen. Dieselbe wurde im Vakuum destilliert und ging bei 20 mm Druck von 95°—160° C. über, indem sie sich stark zersetzte. Die einzelnen Fraktionen gaben Phenolreaktion.

Derselbe Versuch wurde auch nach der von Vollhardt[1] angegebenen Methode ausgeführt, indem der Phenoxylessigester mit frisch bereitetem Natriumäthylat behandelt wurde, das zuvor bei 200° C. im Wasserstoffstrom getrocknet war. Auch hierbei waren die Endprodukte dieselben.

Versuch, je ein Molekül Phenoxylessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester zu kondensieren.

Analog dem vorhergehenden Versuche wurden je ein Molekül Phenoxylessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester mit einem Atom Natrium behandelt, um dieselben zu einem α- oder β-Phenoxylacetessigester zu kondensieren:

$$(C_6H_5O)CH_2.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 =$$
$$(C_6H_5O)CH_2.CO.CH_3.COOC_2H_5 \text{ oder}$$
$$CH_3.CO.CH(OC_6H_5).COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Es wurden 10,0 g Phenoxylessigester mit 5,0 g Essigester in wasserfreiem Äther mit 1,27 g metallischem Natrium am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung schied sich ein weisser

[1] Ann. 296, 2.

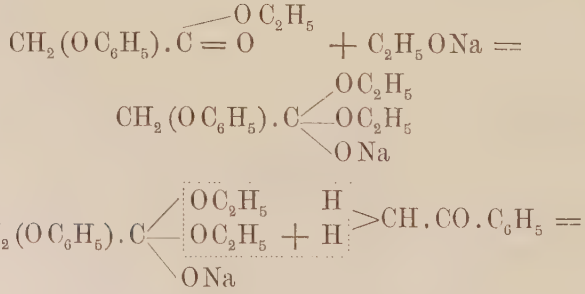
Niederschlag ab. Nachdem das Natrium verschwunden war, wurde mit 3,4 g Essigsäure versetzt, die vorher stark verdünnt war.

Nachdem der Niederschlag gelöst war, wurde der Äther abgehoben. Aus der wässrigen Lösung wurde durch Salzsäure ein Öl gefällt, das nach dem Extrahieren zu Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt der Phenoxylessigsäure 96° C. hatten. Aus der ätherischen Lösung wurde eine hellbraune, dicke, ölige Flüssigkeit gewonnen, die im Vakuum destilliert wurde. Sie ging von 95°—180° C. unter starker Zersetzung bei einem Druck von 20 mm über.

Die einzelnen Fraktionen gaben Phenolreaktion.

Phenoxylbenzoylaceton.

Je ein Molekül Phenoxylessigsäureäthylester und Acetophenon wurden nach der Claisen'schen Synthese vermittelst eines Atoms Natrium zu dem Phenoxylbenzoylaceton kondensiert.



$$C_6H_2(OC_6H_5).C(ONa):CH.CO.C_6H_5 + 2\ C_2H_5OH.$$

In einem Rundkolben mischte ich 20,0 g Phenoxylessigsäureäthylester und 13,3 g Acetophenon mit ungefähr 50 ccm wasserfreiem Benzol. Ich kühlte in einer Eismischung ab und fügte 2,55 g in dünne Scheiben geschnittenes, metallisches Natrium hinzu. Das Gemisch blieb zuerst in der Eismischung und dann bei gewöhnlicher

Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen. Das Natrium löste sich unter Gasentwicklung, während sich das Gemisch erwärmte.

Schliesslich wurde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis das Natrium verschwunden war. Dann goss ich die **braune, klare** Lösung noch warm in eine Porzellanschale und gab dazu unter Umrühren Äther. Dabei erstarrte sie zu einer gelblichweissen, amorphen Masse, die ich eine halbe Stunde stehen liess. Dann wurde der Äther, der das Benzol aufgenommen hatte, abgesaugt und die Masse mehrere Male mit Äther ausgewaschen.

Die auf diese Weise gewonnene reine Natriumverbindung des β-Diketons wurde dann in Wasser gelöst, in welchem sie trübe löslich war, und dazu 10 ccm Eisessig gegeben. Es schied sich dann das Phenoxylbenzoylaceton ölig ab und erstarrte sofort zu einer gelben, krümeligen Masse. Diese wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich gelblichweisse, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 80,5° C. Die Ausbeute betrug 58% der Theorie.

In Natronlauge und Sodalösung war es nur in Spuren löslich. Beim Kochen mit Natronlauge sowohl wie mit Ammoniak spaltete sich Acetophenon ab. Ebenso verhielt es sich in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung.

Analyse:

0,2572 g Substanz gab 0,1343 g H_2O und 0,7130 g CO_2 = 5,84% H und 75,62% C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,59%	75,62%
H = 5,51%	5,84%.

Das Diketon reagierte nach der Enolform nur in alkoholischer Lösung, da in derselben durch Eisenchlorid die bordeauxrote Färbung eintrat und vermittelst Kupferacetat die Kupferverbindung des Diketons quantitativ

ausfiel. In jedem anderen Falle musste das Vorhandensein der Ketoform angenommen werden. Wurde das Diketon in Wasser suspendiert und mit Eisenchlorid versetzt, so trat eine schwache Rotfärbung nur beim Kochen ein. Dasselbe war auch der Fall bei einer Lösung in Benzol. Auch Kaliumpermanganat wirkte auf eine Lösung des Diketons in Benzol beim öfteren Umschütteln erst nach einigen Stunden ein. Die Einwirkung würde bei Gegenwart einer Doppelbindung, die die Enolform besitzt, augenblicklich erfolgen. Die Entfärbung tritt z. B. sofort bei der Sulfosäure dieses Diketons ein, in welchem die Existenz der Enolform auch durch die Zusammensetzung des Kupfersalzes bewiesen war.

Die Ketoform charakterisierte ich ferner durch das Verhalten des Diketons gegen Phenylisocyanat.

Bei Gegenwart der Enolform musste ein Carbanilsäureester entstehen.

$$C_6H_5.CO.CH:C(OH).CH_2.OC_6H_5 + C_6H_5.N:CO =$$

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ O.C\begin{cases} CH.CO.C_6H_5 \\ CH_2.OC_6H_5. \end{cases} \end{cases}$$

Ich liess auf das Diketon im Überschuss Phenylisocyanat bei Abschluss von Feuchtigkeit in einem Kölbchen bei 45 ^{0} C. eine Stunde einwirken und liess das Gemisch zwanzig Stunden stehen. Denselben Versuch machte ich auch im Schiessrohr, das ich zwei Stunden im Wasserbade auf 100 ^{0} C. erhitzte.

Ferner liess ich Phenylisocyanat im Überschuss auf eine Lösung des Diketons in Petroläther eine Stunde bei 100 ^{0} C. im zugeschmolzenen Rohr wirken. Bei allen drei Versuchen wurde aber das unveränderte Diketon wieder zurückgewonnen.

Kupferverbindung des Phenoxylbenzoylacetons.

In eine warme alkoholische, schwache Lösung von Phenoxylbenzoylaceton wurde eine warme, alkoholische Kupferacetatlösung gethan und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich die in Alkohol wenig lösliche Kupferverbindung als amorphe Masse quantitativ ab.

$$C_6H_5.CO.CH:CO.CH_2.O.C_6H_5$$
$$\diagdown\!\!\diagup Cu$$
$$C_6H_5.CO.CH:CO.CH_2.O.C_6H_5.$$

Dieselbe wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit heissem Alkohol ausgewaschen. Die Verbindung ist hellblau gefärbt und enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

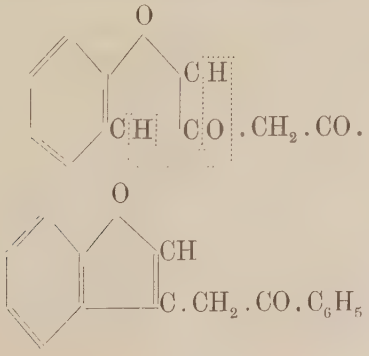
0,3610 g Substanz gab 0,0503 g Cu_2S = 11,12% Cu.

0,1763 g Substanz gab 0,0800 g H_2O und 0,4358 g CO_2 = 5,07% H und 67,43% C.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 11,15%	11,12%
C = 67,42%	67,43%
H = 4,56%	5,07%.

Versuche zur Darstellung des Phenacylcumarons.

Um von dem Phenoxylbenzoylaceton zu einem Phenacylcumaron zu gelangen, versuchte ich, durch Abspaltung von Wasser einen Ringschluss zu bilden.



Ich löste 12,0 g Chlorzink in 40,0 g Eisessig, that in die Lösung 4,0 g Phenoxylbenzoylaceton und erhitzte kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Dann machte ich mit Natronlauge alkalisch und versuchte, mit Wasserdämpfen überzutreiben, jedoch ohne ein Resultat zu erzielen. Nachdem ich die Lösung mit Salzsäure angesäuert hatte, konnte ich derselben vermittelst Äther das unveränderte Phenoxylbenzoylaceton entziehen. Ich versuchte nun, den Ringschluss durch Zusammenschmelzen des Diketons mit Kaliumbisulfat zu bewirken. Beim Übertreiben mit gespannten Wasserdämpfen ging auch sehr schwer ein krystallinischer Körper über, den ich aber als unverändertes Diketon charakterisierte.

Das gleiche Resultat hatte ich beim Zusammenschmelzen des Diketons mit wasserfreier Oxalsäure. Wendete ich als wasserentziehendes Mittel konzentrierte Schwefelsäure an, so trat der Schwefelsäurerest in das Molekül des Phenoxylbenzoylacetons ein.

Benzoylphenoxylaceton-para-sulfosäure.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Phenoxylbenzoylaceton trat der Schwefelsäurerest in das Molekül des Diketons ein unter Bildung der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure.

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO\,CH_2.O\,C_6H_5 + H_2SO_4 =$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.O\,C_6H_4.SO_3H + H_2O.$$

Es wurde eine geringe Menge des β-Diketons in einem weiten Reagenzrohr mit einem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure übergossen und eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt. Das Diketon löste sich, indem sich eine rotbraune, grün fluoreszierende Lösung bildete. Diese wurde langsam unter Umrühren in ein gleiches Volumen Eiswasser gegossen und Erwärmung dabei möglichst vermieden. Es entstand ein grauer Niederschlag, von dem die Flüssigkeit

abgesaugt wurde. Derselbe löste sich leicht in Wasser und Alkohol, ebenso in verdünnter Salzsäure, aus der er sich aber beim Erwärmen wieder abschied. Der Körper konnte umkrystallisiert werden, indem man ihn in Wasser löste und konzentrierte Salzsäure zusetzte. Es schieden sich dann beim Erkalten gelblichweisse Blättchen ab, die beim Trocknen eine graue Farbe annahmen und bei 115° C. schmolzen.

Die Verbindung hatte stark saure Eigenschaften, so dass ich die verschiedensten Salze darstellen konnte. Vermittelst Eisenchlorid wurde die wässrige Lösung bordeauxrot gefärbt, woraus man schliessen konnte, dass die Verbindung, wie das Diketon, in der Enolform auftritt. Diese Annahme bestätigte auch die Zusammensetzung des Kupfersalzes, das im Doppelmolekül zwei Atome Kupfer enthält.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.CH:CO.CH_2.OC_6H_4SO_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown Cu \qquad\qquad\quad \diagup Cu. \\ C_6H_5.CO.CH:CO.CH_2.OC_6H_4SO_3 \end{array}$$

Die Säure ist wenig beständig und nach kurzer Zeit nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Auch scheidet sich aus der klaren, wässrigen Lösung innerhalb eines Tages ein geringer Niederschlag ab.

Besonders rasch erfolgt Zersetzung beim Trocknen im Trockenschrank bei 60° — 80° C. Es entsteht dabei eine schwarze Schmiere, die stark nach Acetophenon riecht. Eine Abspaltung von Acetophenon erfolgt auch beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natriumhydrat.

Ferner enthält die Verbindung, wie die meisten Sulfosäuren, Krystallwasser, wofür auch die leichte Zersetzlichkeit und besonders die Abspaltung von Acetophenon beim Erwärmen spricht.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.OC_5H_4SO_3 + H_2O = \\ C_6H_5.CO.CH_3 + COOH.CH_2.OC_6H_4SO_3H. \end{array}$$

Nach den Analysen muss man zwei Moleküle Krystallwasser in einem Molekül annehmen.

Analysen:

0,1589 g Substanz gab 0,0684 g H_2O und 0,3030 g CO_2 = 4,81% H und 52,02% C.

0,1384 g Substanz gab 0,2609 g CO_2 = 51,42% C.

0,1136 g Substanz gab 0,0559 g H_2O und 0,2180 g CO_2 = 5,50% H und 52,34% C.

0,1294 g Substanz gab 0,0646 g H_2O und 0,2467 g CO_2 = 5,58% H und 52,01% C.

0,1306 g Substanz gab 0,0580 g H_2O und 0,2468 g CO_2 = 4,97% H und 51,55% C.

0,2038 g Substanz gab 0,1296 g $BaSO_4$ = 8,74% S.

0,2037 g Substanz gab 0,1334 g $BaSO_4$ = 8,99% S.

0,3067 g Substanz gab 0,1994 g $BaSO_4$ = 8,94% S.

0,7128 g Substanz gab 0,4460 g $BaSO_4$ = 8,60% S.

Berechnet mit 2 Mol. Krystallwasser:

C = 51,89%
H = 4,86%
S = 8,65%.

Gefunden:

C = 52,02%; 51,42%; 52,34%; 52,01%; 51,55%;
H = 4,81%; — 5,50%; 5,58%; 4,97%;
S = 8,74%; 8,99%; 8,94%; 8,60%.

Benzoylphenoxylacetonsulfosaures Silber.

In die verdünnte, wässrige Lösung der direkt aus der Schwefelsäure gefällten Benzoylphenoxylacetonsulfosäure wurde eine Silbernitratlösung im Überschuss gethan. Die Lösung trübte sich und es schied sich ein mikrokrystallinisches Salz von weisser Farbe ab, das sehr lichtempfindlich war und sich bald grau färbte. Nachdem die Flüssigkeit abgesaugt war, wurde mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen und das Salz

auf dem Thonteller im Absaugeexsikkator getrocknet. In heissem Wasser sowie in Ammoniak löst es sich unter Zersetzung; in kaltem Wasser ist es unlöslich.

0,7101 g des Salzes verloren bei 100° C. im Trockenschrank 0,0068 g = 0,96 % des Gewichts. Stärkeres Erhitzen hielt es nicht aus. Es musste ein Molekül Krystallwasser nach den Resultaten der Analysen angenommen werden.

Analysen:

0,1172 g Substanz gab 0,0422 g H_2O und 0,1786 g CO_2 = 4,02 % H und 41,57 % C.

0,3738 g Substanz gab 0,1127 g H_2O und 0,5813 g CO_2 = 3,37 % H und 42,42 % C.

0,3120 g Substanz gab 0,0992 g H_2O und 0,4797 g CO_2 = 3,55 % H und 41,94 % C.

0,1962 g Substanz gab 0,3032 g CO_2 = 42,15 % C.

0,2658 g Substanz gab 0,0808 g AgCl = 22,88 % Ag.

0,2607 g Substanz gab 0,0809 g AgCl = 23,36 % Ag.

0,3133 g Substanz gab 0,0956 g AgCl = 22,97 % Ag.

0,3507 g Substanz gab 0,1116 g AgCl = 23,95 % Ag.

0,3143 g Substanz gab 0,1754 g $BaSO_4$ = 7,67 % S.

0,3225 g Substanz gab 0,1821 g $BaSO_4$ = 7,76 % S.

0,3507 g Substanz gab 0,2006 g $BaSO_4$ = 7,86 % S.

Berechnet mit 1 Mol. H_2O:

C = 41,83 %
H = 3,26 %
Ag = 23,52 %
S = 6,96 %.

Gefunden:

C = 41,57 %; 42,42 %; 41,94 %; 42,15 %;
H = 4,02 %; 3,37 %; 3,55 %;
Ag = 22,88 %; 23,36 %; 22,97 %; 23,95 %;
S = 7,67 %; 7,76 %; 7,86 %.

Benzoylphenoxylacetonsulfosaures Barium.

Eine wässrige Lösung der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure wurde mit Bariumchloridlösung versetzt und die Flüssigkeit von dem weissen Niederschlag nach dem Absetzen abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde das Salz in weissen, glänzenden Nadeln gewonnen. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid die Enolreaktion.

0,5427 g des trocknen Salzes verloren im Trockenschrank bei 100° C. 0,0454 g Wasser = 8,37 %. Es entspricht dies vier Molekülen Krystallwasser.

Analysen:

0,2103 g Substanz gab 0,0563 g $BaSO_4$ = 15,74 % Ba.
0,1973 g Substanz gab 0,0528 g $BaSO_4$ = 15,73 % Ba.
0,1522 g Substanz gab 0,0418 g $BaSO_4$ = 16,15 % Ba.
0,3959 g Substanz gab 0,1067 g $BaSO_4$ = 15,84 % Ba.

Berechnet bei 4 Mol. H_2O:

Ba = 15,64 %
H_2O = 8,22 %.

Gefunden:

Ba = 15,74 %; 15,73 %; 16,15 %; 15,84 %;
H_2O = 8,37 %.

Benzoylphenoxylacetonsulfosaures Blei.

In die wässrige Lösung der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure wurde eine Bleiacetatlösung im Überschuss gethan. Es entstand sofort ein gelblichweisser, mikrokrystallinischer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser im Absaugeexsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. In heissem Wasser ist das Salz sehr wenig löslich.

0,7487 g des Salzes verloren, bei 110° C. im Trockenschrank getrocknet, 0,0562 g = 7,51 % Wasser. Demnach enthielt das Salz vier Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

0,5486 g Substanz gab 0,1834 g $PbSO_4$ = 22,82% Pb.

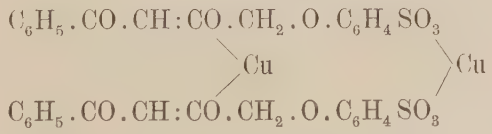
Berechnet bei 4 Mol. H_2O:	Gefunden:
Pb = 22,77%	22,82%
H_2O = 7,61%	7,51%.

Benzoylphenoxylacetonsulfosaures Kupfer.

Eine heisse Kupfersulfatlösung wurde im Überschuss zu einer erwärmten Lösung der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure gethan und einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit entstanden Krystallnadeln, die sich beim Erkalten vollständig abschieden. Das Salz wurde dann durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser ausgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Es bildet Krystallnadeln von schöner, hellgrüner Farbe. In Wasser ist es fast unlöslich. Es enthält sechs Moleküle Krystallwasser; denn 0,4484 g Substanz verloren im Trockenschrank bei 110° C. 0,0549 g = 12,12% Wasser.

0,2406 g Substanz verloren 0,0331 g = 12,04% Wasser.

Wie ich schon oben bei der Säure erwähnte, enthält das Doppelmolekül zwei Atome Kupfer. Es charakterisiert dieses das Auftreten der Säure in der Enolform.



Analysen:

0,5411 g Substanz gab 0,0945 g Cu_2S = 13,94% Cu.

0,3794 g Substanz gab 0,0656 g Cu_2S = 13,80% Cu.

0,4227 g wasserfreie Substanz gab 0,0847 g Cu_2S = 16,00% Cu.

0,1706 g Substanz gab 0,0664 g H_2O und 0,2662 g CO_2 = 4,35% H und 42,56% C.

Berechnet für 6 Mol. H_2O:	Gefunden:
Cu = 14,12 %	13,94 %; 13,80 %
C = 42,71 %	42,56 %
H = 4,00 %	4,35 %
H_2O = 12,01 %	12,12 %; 12,04 %.

Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden:
Cu = 16,05 %	16,00 %.

Spaltung der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure.

Um zu beweisen, dass die Sulfogruppe im Molekül der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure auch wirklich in den Phenoxylrest eingetreten und nicht etwa an anderer Stelle stand, führte ich folgende Spaltung dieser Säure aus.

Ich löste in einem Kolben einige Gramm des benzoylphenoxylacetonsulfosauren Bariums in Wasser, fügte zu der heissen Lösung Bariumhydroxydlösung im Überschuss und erwärmte auf dem Wasserbade sechs Stunden am Rückflusskühler.

Als dann eine Probe der Flüssigkeit, die durch Einleiten von Kohlensäure vom Bariumhydroxyd befreit war, mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gab, liess ich die Lösung erkalten und extrahierte sie mit Äther. Dieser liess nach dem Verdunsten ein gelbliches Öl zurück, das den charakteristischen Acetophenongeruch hatte. Dasselbe wurde als Acetophenon folgendermassen näher bestimmt.

Ich that es in Hydroxylaminlösung, die mit konzentrierter Natronlauge übersättigt war, und liess die Mischung einige Stunden stehen. Dann ätherte ich dieselbe aus und erhielt nach dem Verdunsten des Äthers weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 59° C. schmolzen und folglich das bereits bekannte Acetophenonoxym waren.

Es war also dadurch bewiesen, dass die Sulfogruppe nicht etwa in den Benzoylrest eingetreten war.

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.OC_6H_4SO_3Ba + HOBa =$$

$$C_6H_5.CO.CH_3 + \begin{matrix} O.C_6H_4SO_3 \\ | \\ CH_2 . COO \end{matrix} \Big\rangle Ba.$$

Sulfophenoxylessigsaures Barium.

Um nun auch ausser dem Acetophenon das andere Spaltungsprodukt der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure, das sulfophenoxylessigsaure Barium, zu isolieren, wurde aus der von dem Acetophenon befreiten Lösung vermittelst Kohlensäure das überschüssige Bariumhydroxyd als Bariumcarbonat entfernt. Dieses wurde abfiltriert, die Lösung aufgekocht, um das Bariumbicarbonat zu beseitigen, und nach nochmaligem Filtrieren die Flüssigkeit eingedampft. Es krystallisierte dann das sulfophenoxylessigsaure Barium in weissen Blättchen aus und zwar mit einem Molekül Krystallwasser.

1,2632 g des Salzes verloren bei 120° C. im Trockenschrank 0,0520 g = 4,12% Wasser.

Analysen:

0,3408 g Substanz, im Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,2068 g $BaSO_4$ = 35,67% Ba.

0,8408 g Substanz, im Schiessrohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt und die Lösung mit BaCl versetzt, ergab 0,4922 g $BaSO_4$ = 8,05% Ba.

0,2278 g Substanz gaben, nach der Methode von Messinger[1] mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert, 0,2056 g CO_2 = 24,62% C.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
Ba = 35,58%	35,67%
S = 8,31%	8,05%
C = 24,80%	24,62%
H_2O = 4,67%	4,12%.

[1] Ber. 21, 2, 2910.

para-Sulfophenoxylessigsäure.

Aus dem Bariumsalz gelang es mir, die freie Sulfophenoxylessigsäure darzustellen, indem ich dasselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmte, und zwar wandte ich bei 2,3 g des Salzes 0,814 g Schwefelsäure an. Nachdem das Bariumsulfat abfiltriert war, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade ein und erhielt weisse Krystalle, die bei 54° C. schmolzen.

Analysen:

0,1852 g Substanz gab 0,2425 g CO_2 = 35,72% C.
0,1850 g Substanz gab 0,2410 g CO_2 = 35,53% C.
0,5506 g Substanz gab 0,4724 g $BaSO_4$ = 11,80% S.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
C = 35,81%	35,72%; 35,53%
S = 11,94%	11,80%.

Dieselbe Sulfophenoxylessigsäure erhielt ich beim Eintragen von Phenoxylessigsäure in konzentrierte Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem ich diese Lösung einige Stunden hatte stehen lassen, mischte ich sie unter Eiskühlung mit einem gleichen Volumen Wasser. In kurzer Zeit krystallisierte die Säure aus und wurde durch Absaugen gewonnen. Sie schmolz, nach dem Trocknen auf dem Thonteller, an der Luft bei 54° C.

Um zu ergründen, welche Stellung die Sulfogruppe im Ringe zu dem Oxyrest des Phenols einnimmt, führte ich folgenden Versuch aus.

Nach der von Howard[1] gegebenen Vorschrift stellte ich aus der p-Nitrophenoxylessigsäure durch Reduktion mit Zinn und Eisessig die Acetamidophenoxylessigsäure dar, indem ich das Zinn mit Schwefelwasser-

[1] Ber. 30. 1. 547.

stoff ausfällte, die Lösung zur Trockne eindampfte und den Verdampfungsrückstand umkrystallisierte:

$$\begin{array}{l} O\,C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + 6\,H + CH_3COOH = \begin{array}{l} O\,C_6H_4.NH.CO.CH_3 \\ CH_2.COOH \end{array} + 3\,H_2O.$$

Die Acetamidophenoxylessigsäure behandelte ich dann mit 20%iger Salzsäure und gelangte auf diese Weise zur salzsauren Amidophenoxylessigsäure:

$$\begin{array}{l} O\,C_6H_4.NH.CO\,CH_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} O.C_6H_4.NH_2.HCl \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + CH_3.COOH.$$

Aus dieser schied ich vermittelst Natriumacetat nach der Angabe von Howard die freie Amidophenoxylessigsäure ab:

$$\begin{array}{l} O.C_6H_4\,NH_2\,HCl \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + Na\,COO\,CH_3 = \begin{array}{l} O.C_6H_4.NH_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + Na\,Cl + CH_3.COOH.$$

Dieselbe wurde mit Tierkohle behandelt und mit heissem Wasser umkrystallisiert.

Die p-Amidophenoxylessigsäure wurde dann nach der von Gattermann[1] angegebenen Methode weiter verarbeitet, indem der Amidorest durch den Sulfinsäure- beziehungsweise den Sulfosäurerest ersetzt wurde.

[1] Ber. 23. 1. 1136.

Ich diazotierte 2,2 g Amidophenoxylessigsäure in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter guter Kühlung in der Eismischung:

$$\begin{array}{l} O.C_6H_4.NH_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + HNO_2 + H_2SO_4 = \begin{array}{l} O.C_6H_4N:NHSO_4 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + 2\ H_2O.$$

In die 120 g wiegende Lösung der schwefelsauren Diazophenoxylessigsäure leitete ich unter Kühlung schweflige Säure ein, bis das Gewicht 138 g betrug. Unter weiterem Einleiten von schwefliger Säure setzte ich dann unter fortwährendem Umrühren allmählich metallisches Kupferpulver der Lösung zu, wodurch unter Abscheidung von Stickstoff die Bildung der Sulfinphenoxylessigsäure bewirkt wurde.

$$\begin{array}{l} O.C_6H_4.N:NHSO_4 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + SO_2 + Cu = \begin{array}{l} O.C_6H_4.SO_2H \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + N_2 + CuSO_4.$$

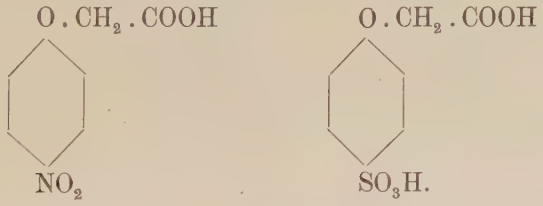
Dieselbe gewann ich, als die Reaktion beendet war, durch öfteres Ausschütteln mit Äther.

Die p-Sulfinphenoxylessigsäure wurde nun in Wasser gelöst und mit Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Diese Lösung erwärmte ich dann auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganatlösung im geringen Überschuss.

$$\begin{array}{l} O.C_6H_4.SO_2H \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + O = \begin{array}{l} O.C_6H_4CO_3H \\ | \\ CH_2.COOH. \end{array}$$

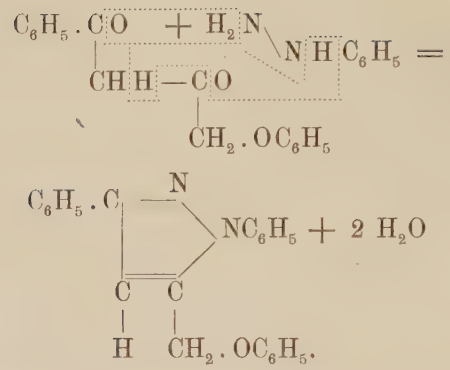
Diesen nahm ich, als die Oxydation beendet war, vermittelst einiger Tropfen Alkohol fort und filtrierte den abgeschiedenen Braunstein ab. Dann versetzte ich

die Lösung mit Salzsäure, bis sie sauer reagierte, fügte Bariumchloridlösung hinzu und dampfte sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Trockenrückstand behandelte ich einige Male mit kaltem Wasser, in dem sich die Chloride des Kaliums und Bariums lösten, während das schwerlösliche sulfophenoxylessigsaure Barium zurückblieb. Dieses löste ich in heissem Wasser und fällte das Barium mit verdünnter Schwefelsäure aus. Nachdem das Bariumsulfat abfiltriert war, dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erhielt als Rückstand die Sulfophenoxylessigsäure, die bei 54° C. schmolz, ebenso wie die durch Spaltung der Phenoxylbenzoylacetonsulfosäure erhaltene Säure. Da ich bei diesem Versuche die in Parastellung stehende Nitrogruppe der p-Nitrophenoxylessigsäure durch den Sulforest ersetzt hatte, so musste auch in der durch Spaltung entstandenen Sulfophenoxylessigsäure, wie auch in der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure der Sulfosäurerest in Parastellung stehen.



Einwirkung von Phenylhydrazin oder Hydrazinsulfat auf Phenoxylbenzoylaceton.

Die β-Diketone sind von grosser Wichtigkeit für die Darstellung von Pyrazolen, zu denen sie sich mit Hydrazin oder Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molelülen Wasser kondensieren.



Die Versuche, dieses Diphenyl-phenoxymethylpyrazol zu erhalten, scheiterten alle. In wässriger Lösung, bei Anwendung der Natriumverbindung des Diketons, trat eine Spaltung ein, und als Endprodukt erhielt ich das Acetophenonphenylhydrazon (Smp. 105° C.)

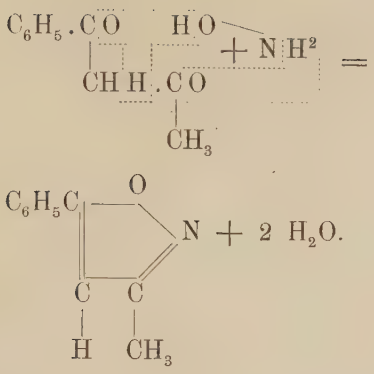
Wendete ich das reine Diketon in ätherischer oder alkoholischer Lösung, in Eisessig oder Benzol an, so war auch weder durch Phenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat, noch durch Hydrazinsulfat ein Resultat zu erhalten.

Es wurden bei den mannigfaltigsten Versuchen nur braune Schmieren erhalten, aus denen ein Pyrazolderivat auf keine Weise zu isolieren war.

Phenyl-phenoxymetyl-isoxazol.

Claisen[1] gelangte zu einem α-Methyl-γ-phenyl-isoxazol, indem er auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons in wässriger Lösung salzsaures Hydroxylamin einwirken liess und mit Natriumhydrat die Verbindung abschied.

[1] Ber. 21. 1. 1149.



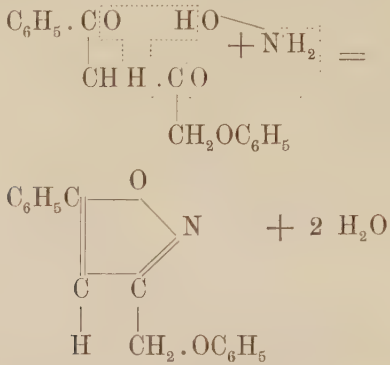
Mir gelang es auf diese Weise nicht, zu einem entsprechenden Resultat zu kommen, da stets eine Spaltung stattfand, und ich als Endprodukt das Oxim des Acetophenons erhielt. Jedoch gelangte ich nach einer anderen Methode, die Claisen[1] angiebt, zum Ziele.

5 g des Phenoxylbenzoylacetons wurden in Eisessig gelöst und dazu fein pulverisiertes, salzsaures Hydroxylamin im Überschuss gegeben. Darauf erwärmte ich zwei Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich das Hydroxylamin löste. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden in Petroleumäther gelöst, der die letzten Spuren von Verunreinigungen zurückliess. Nachdem filtriert war, wurde der Petroleumäther verdunstet und die zurückbleibenden Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

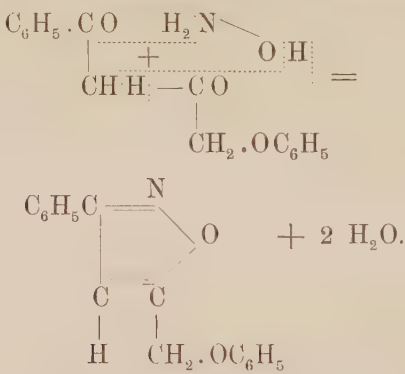
Auf diese Weise erhielt ich weisse Krystallnadeln, die bei 64,5° C. schmolzen.

[1] Ber. 24, 3906.

Unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser hatte sich das α-Phenoxymethyl-γ-phenylisoxazol



oder das isomere α-Phenyl-γ-phenoxymethylisoxal gebildet:



Welche von beiden Verbindungen, oder ob ein Gemisch beider entstanden war, konnte nicht nachgewiesen werden, doch deutet der einheitliche Schmelzpunkt auf die Anwesenheit nur einer Verbindung hin.

Analyse:

0,1388 g Substanz gab 0,0658 g Wasser und 0,3896 g Kohlensäure = 5,31 % H und 76,57 % C.

0,1691 g Substanz gab 9,0 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstand von 767,5 mm = 6,02 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,49%	76,57%
H = 5,17%	5,31%
N = 5,57%	6,02%.

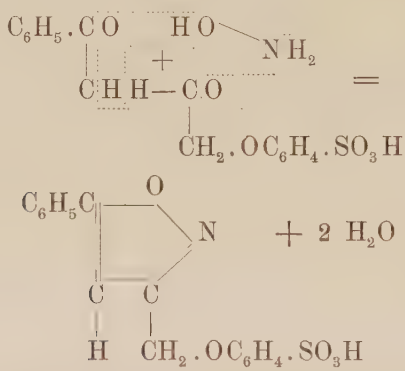
Phenylphenoxymethylisoxazolsulfosäure.

Von dem Phenoxymethylphenylisoxazol gelangte ich zu einer Sulfosäure. Zu ihrer Darstellung wurde das trockene Isoxazol mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung allmählich unter Umrühren in ein gleiches Volumen Eiswasser unter guter Abkühlung gegossen. Die Verbindung schied sich als weisser Niederschlag ab. Dieser wurde von der Flüssigkeit abgesaugt und in Wasser gelöst. Aus der erwärmten, wässrigen Lösung krystallisierte nach Zusatz von konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure die Sulfosäure beim Abkühlen in Blättchen aus.

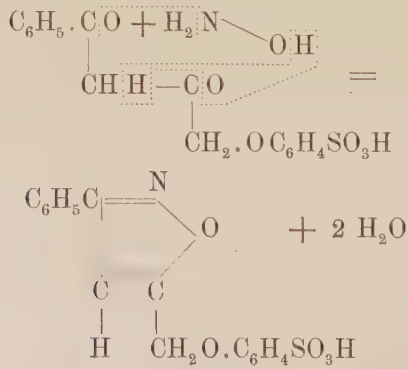
Dieselbe Sulfosäure erhielt ich auch auf folgendem Wege. Ich gab zu einer wässrigen Lösung von Benzoylphenoxylacentonsulfosäure eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Überschuss und erwärmte eine halbe Stunde im Wasserbade. Darauf stellte ich den Kolben bei Seite. Beim Erkalten krystallisierte das Hydroxylaminsalz der Säure in glänzenden Blättchen aus. Dieses wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, in heissem Wasser gelöst und zu der Lösung konzentrierte Salssäure oder Schwefelsäure gegeben. Beim Erkalten krystallisierte die Säure in glänzenden, weissen Blättchen aus. Diese wurden von der Flüssigkeit abgesaugt, auf einen Thonteller gestrichen und im Absaugeexsikkator über Kalihydrat getrocknet. Sie zeigten denselben Schmelzpunkt, wie die aus dem Isoxazol direkt erhaltene Säure. Dass eine vollständige Zersetzung des Hydroxylaminsalzes bewirkt war, wurde daran erkannt,

dass die Lösung der Säure Fehling'sche Lösung nicht mehr reducierte.

Die Benzoylphenoxylacetonsulfosäure reagierte bei der Einwirkung von Hydroxylamin wie ein β-Diketon, indem unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser sich unter Ringschluss die Isoxazolsulfosäure bildete. Wie bei der Darstellung des Isoxazols ist auch hier die Möglichkeit vorhanden, dass zwei Isomere entstehen, je nach der Stellung des eintretenden Stickstoffatoms. Es war aber auch hier nicht zu ermitteln, ob der erhaltene Körper das α-Sulfophenoxymethyl-γ-phenylisoxazol

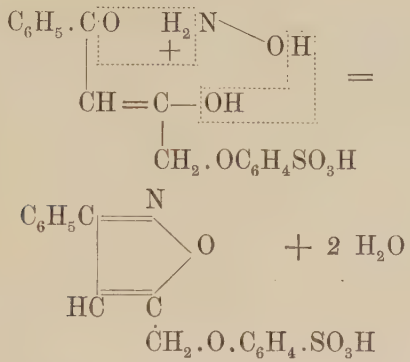


oder das α-Phenyl-γ-sulfophenoxymethylisoxazol



war.

Da aber die Phenoxylbenzoylacetonsulfosäure wegen der starken Acidität des Restes $OC_6H_4 . SO_3H$ sicher in der Enolform existiert, so ist für die Bildung des Isoxazol die Formel



wohl die richtige.

Da die Stellung der Sulfogruppe im Molekül der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure nachgewiesen ist, so muss nach der ersten Darstellungsweise (aus Isoxazol durch Sulfurieren) die Sulfogruppe auch bei dieser Isoxazolsulfosäure in der Phenoxylgruppe stehen. Die Säure war in Wasser, in Alkohol und in Benzol leicht löslich. Sie schmolz bei 125° C. und enthielt drei Moleküle Krystallwasser. Wurde die Säure bei 110° C. getrocknet, so verlor sie das Krystallwasser, wurde schwer löslich und schmolz bei 204° C. Sehr charakteristisch ist die Fähigkeit der Salzbildung bei dieser Säure ausgeprägt. Sie fällt alle Metallverbindungen als weisse, krystallinische Salze aus. Beim Trocknen nehmen diese Salze oft einen schwach rötlichen oder blaulichen Farbenton an. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, das Magnesiumsalz ist in heissem Wasser sehr schwer löslich. Von den Leichtmetallen ist das Natriumsalz schwerer als das Kaliumsalz löslich. Am leichtesten löslich ist das Ammoniumsalz, bedeutend schwerer löslich als dieses aber sind das Hydroxylaminsalz, das Anilinsalz und das

Phenylhydrazinsalz. Aus gewöhnlichem Leitungswasser wurden durch eine klare Lösung der Säure sofort die anorganischen Bestandteile krystallinisch ausgefällt.

Analysen:

0,4098 g Substanz verlor im Trockenschrank bei 110° C. 0,0578 g = 14,11 %.

0,1709 g Substanz gab 0,0786 g H_2O und 0,3064 g CO_2 = 5,14 % H und 48,91 % C.

0,1184 g Substanz gab 0,0568 g H_2O und 0,2160 g CO_2 = 5,36 % H und 49,76 % C.

0,3506 g Substanz gab 0,2273 g $BaSO_4$ = 8,91 % S.

0,5245 g Substanz gab 0,3327 g $BaSO_4$ = 8,72 % S.

0,1897 g Substanz gab 5,4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Barometerstand von 768,5 mm = 3,30 % N.

Berechnet für 3 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 14,02 %	14,11 %
C = 49,87 %	48,91 %; 49,76 %
H = 4,93 %	5,14 %; 5,36 %
N = 3,63 %	3,30 %
S = 8,31 %	8,91 %; 8,72 %.

Analyse der wasserfreien Säure:

0,2233 g getrocknete Substanz gab 0,0820 g H_2O und 0,4726 g CO_2 = 57,73 % C und 4,11 % H.

0,2744 g Substanz gab 0,2034 g $BaSO_4$ = 10,19 % S.

0,1932 g Substanz gab 7,5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und einem Barometerstand von 768 mm = 4,36 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,00 %	57,73 %
H = 3,62 %	4,11 %
N = 4,22 %	4,36 %
S = 9,66 %	10,19 %.

Phenylsulfophenoxmethylisoxazolsaures Silber.

In eine verdünnte, warme Lösung von Phenylsulfomethylisoxazol wurde eine heisse Silbernitratlösung gethan und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand sofort ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag. Nachdem die Flüssigkeit abgesaugt war, wurde das Salz auf einem Thonteller im Absaugeexsikkator getrocknet und dabei vor Licht geschützt. Es musste nach den Resultaten der Analysen ein Molekül Krystallwasser angenommen werden, obwohl bei der Bestimmung 1,55% zu wenig gefunden war.

Analysen:

0,2938 g Substanz verlor bei 150° C. im Trockenschrank 0,0070 g H_2O = 2,39%.

0,1508 g Substanz gab 0,0416 g H_2O und 0,2336 g CO_2 = 3,08% H und 42,26% C.

0,1990 g Substanz gab 0,3084 g CO_2 = 42,27% C.

0,3558 g Substanz gab 0,1134 g AgCl = 23,99% Ag.

0,2451 g Substanz gab 0,0756 g AgCl = 23,22% Ag.

0,2680 g Substanz gab 0,0843 g AgCl = 23,68% Ag.

0,2347 g Substanz gab 0,1286 g $BaSO_4$ = 7,53% S.

0,2451 g Substanz gab 0,1374 g $BaSO_4$ = 7,71% S.

0,1822 g Substanz gab 0,1018 g $BaSO_4$ = 7,68% S.

0,3266 g Substanz gab 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 13,5° C. und einem Barometerstand von 758,5 mm = 3,85% N.

0,2411 g Substanz gab 7,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und einem Barometerstand von 760 mm = 3,65% N.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:		Gefunden:
H_2O	= 3,94%	2,39%
C	= 42,10%	42,26%; 42,27%
H	= 3,07%	3,08%
Ag	= 23,52%	23,99%; 23,22%; 23,68%
N	= 3,06%	3,85%; 3,65%
S	= 7,01%	7,53%; 7,71%; 7,66%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Kupfer.

Zu der heissen Lösung der Säure wurde eine heisse Kupfersulfatlösung gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand ein weisser, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag. Die Krystalle nahmen nach dem Trocknen einen schwach bläulichen Schein an.

Analyse:

0,4384 g des Salzes verloren bei 110° C. im Trockenschrank 0,0410 g H_2O = 9,38%.

0,3999 g Substanz gab 0,0408 g Cu_2S = 8,14% Cu.

Berechnet auf 4 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 9,05%	9,38%
Cu = 7,98%	8,14%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Barium.

Es wurde eine verdünnte Bariumchloridlösung zu einer Lösung der Säure gethan und im Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Es entstand sofort ein weisser, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag, der getrocknet wurde. Das Salz krystallisiert mit 1½ Molekül Krystallwasser.

Analysen:

0,3587 g Substanz verlor, bei 110° C. getrocknet, 0,0133 g H_2O = 3,68%.

0,3246 g Substanz gab, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,0930 g $BaSO_4$ = 16,84% Ba.

Berechnet auf 1½ Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 3,27%	3,68%
Ba = 16,62%	16,84%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Natrium.

In eine heisse Lösung der Isoxazolsulfosäure wurde Natronlauge gebracht. Beim Erkalten schied sich das

Natriumsalz in schönen weissen Nadeln ab. Es krystallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser. In heissem Wasser ist es leicht löslich. In 8,9242 g Wasser von 16,5° C. waren nach dem Verdunsten 0,0642 g des Natriumsalzes gelöst, was einem Gehalt von 0,71% entspricht.

Analysen:

0,3196 g Substanz verlor, bei 110° C. getrocknet, 0,0400 g H_2O = 12,52%.

0,3483 g Substanz gab 0,0590 g Na_2SO_4 = 5,36% Na.

0,2944 g Substanz gab 0,0496 g Na_2SO_4 = 5,45% Na.

Berechnet für 3 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 13,27%	12,52%
Na = 5,65%	5,36%; 5,45%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Kalium.

Ich versetzte eine heisse Lösung der Isoxazolsulfosäure mit Kaliumcarbonatlösung. Beim Erkalten krystallisierte das Salz in weissen Blättchen aus, die beim Trocknen einen schwach rötlichen Farbenton annahmen. In heissem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. In 5,2770 g Wasser von 16,5° C. waren 0,1147 g des Kaliumsalzes gelöst = 2,17%. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Analysen:

0,1844 g Substanz verlor im Trockenschrank bei 110° C. 0,0169 g H_2O = 9,17%.

0,2092 g Substanz gab, im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,0442 g K_2SO_4 = 9,48% K.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 8,33%	9,17%
K = 9,62%	9,48%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Ammonium.

In eine konzentrierte, heisse Lösung von Phenylsulfophenoxymethylisoxazol wurde eine Ammoniaklösung von 25% gethan. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallblättchen ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und auf einem Thonteller abgepresst wurden. Das Salz krystallisiert ohne Krystallwasser, da es im Trockenschranke bei 110° C. unverändert blieb.

Analysen:

0,1852 g Substanz gab 0,0885 g H_2O und 0,3778 g CO_2 = 55,65% C und 5,34% H.

0,2851 g Substanz gab 0,1221 g H_2O und 0,5840 g CO_2 = 55,87% C und 4,79% H.

0,2564 g Substanz gab 0,1845 g $BaSO_4$ = 9,89% S.

0,4675 g Substanz gab 0,3073 g $BaSO_4$ = 9,04% S.

0,2008 g Substanz gab 13,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Barometerstand von 768,5 mm = 7,62% N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,17%	55,65%; 55,87%
H = 4,59%	5,34%; 4,78%
N = 8,04%	7,62%
S = 9,19%	9,89%; 9,04%.

Phenylsulfophenoxymethylisoxazolsaures Hydroxylamin.

Bei der Darstellung des Phenylsulfophenoxymethylisoxazols aus der Benzoylphenoxylacetonsulfosäure wandte ich salzsaures Hydroxylamin im Überschuss an. Es wurde dann ein Molekül zur Isoxazolbildung verwandt, während ein zweites Molekül das Hydroxylaminsalz des Phenylsulfophenoxymethylisoxazols bildete. Dieses Salz krystallisierte ich aus heissem Wasser um und erhielt

es in weissen Blättchen, die mit ½ Molekül Krystallwasser krystallisierten und bei 211° C. schmolzen.

Beim Trocknen auf dem Thonteller nahm das Salz meist einen schwach rötlichen Schein an. Es reduzierte stark Fehling'sche Lösung.

Analysen:

0,6167 g Substanz verlor im Trockenschrank bei 110° C. 0,0176 g H_2O = 2,86 %.

0,2537 g Substanz gab 0,1092 g H_2O und 0,4770 g CO_2 = 4,81 % H und 51,30 % C.

0,1776 g Substanz gab 0,0776 g H_2O und 0,3348 g CO_2 = 4,89 % H und 51,42 % C.

0,4804 g Substanz gab 0,3164 g $BaSO_4$ = 9,05 % S.

0,2704 g Substanz gab 0,1714 g $BaSO_4$ = 8,71 % S.

0,3916 g Substanz gab 22,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und einem Barometerstand von 778 mm = 6,77 % N.

0,2104 g Substanz gab 11 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und einem Barometerstand von 773 mm = 6,16 % N.

Berechnet für ½ Mol. H_2O:		Gefunden:
H_2O	= 2,41 %	2,86 %
C	= 51,61 %	51,30 %; 51,42 %
H	= 4,56 %	4,81 %; 4,89 %
N	= 7,53 %	6,77 %; 6,16 %
S	= 8,60 %	9,05 %; 8,71 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Professor Dr. R. Stoermer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu Teil wurden, auszusprechen.